

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/40550 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C25D 13/00** [DE/DE]; Leipziger Str. 43, 42579 Heiligenhaus (DE).
KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33, 42289 Wuppertal (DE). KÜHHIRT, Walter [DE/DE]; Ackerstr. 16, 42857 Remscheid (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/11951**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. November 2000 (29.11.2000) (74) Anwalt: **GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN
PROP ROOS**; Brucknerstr. 20, 40593 Düsseldorf (DE).
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch** (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität:
199 58 487.7 4. Dezember 1999 (04.12.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAVID, Norbert**
- Veröffentlicht:**
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: **ELECTRO-DIP COATING METHOD**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR ELEKTROTAUHLACKIERUNG**

(57) Abstract: The invention relates to the use of water-insoluble organic nitrites and/or nitrates as additives for electro-dip coating agents and to a method for producing an electro-dip coating with improved adhesion for the subsequent coats. According to said method, one or more water-insoluble organic nitrites and/or nitrates are added to the electro-dip coating agent and the coating obtained by electro-dip deposition is burnt-in in an indirectly heated forced-air oven.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von wasserunlöslichen organischen Nitriten und/oder Nitraten als Zusätze zu Elektrotauchlack-Überzugsmitteln, sowie Verfahren zur Herstellung einer Elektrotauchlackierung mit verbesserter Haftung für Nachfolgeschichten bei dem man dem Elektrotauchlack-Überzugsmittel ein oder mehrere wasserunlösliche organische Nitrite und/oder Nitrate zusetzt und die durch Elektrotauchabscheidung erhaltene Überzugsschicht in einem indirekt beheizten Umluftofen einbrennt.

WO 01/40550 A2

5 Verfahren zur Elektrotauchlackierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektrotauchlackierung (ETL), sowie die Verwendung von wasserunlöslichen organischen Nitriten und/oder Nitraten als
10 Zusätze zu Elektrotauchlack-Überzugsmitteln, um die Haftung von Nachfolgeschichten auf aus daraus erstellten Überzügen zu verbessern.

Elektrotauchlacke (ET-Lacke) werden insbesondere zur Herstellung von korrosionsschützenden Grundierungen auf metallischen Untergründen, wie
15 beispielsweise Automobilkarossen verwendet. Die durch Elektroabscheidung aus ET-Lacken abgeschiedenen Überzugsschichten werden anschließend in großen Umluftöfen, die direkt oder indirekt beheizt sein können, eingebrannt und mit weiteren Überzugsschichten versehen. Direkt beheizte Umluftöfen werden durch Verbrennung beispielsweise von Erdgas beheizt, wobei die
20 Verbrennungsabgase in die Ofenumluft gelangen. In indirekt mittels Wärmetauschern beheizten Umluftöfen gelangen keine Verbrennungsabgase in die Ofenumluft.

In der industriellen Praxis wurde festgestellt, daß die Haftung von auf
25 eingebrannten ETL-Überzugsschichten aufgetragenen Folgeüberzugsschichten, insbesondere Unterbodenschutzschichten oftmals unzureichend ist, wenn die ETL-Vorbeschichtung in indirekt beheizten Umluftöfen eingebrannt worden ist.

Aufgabe der Erfindung ist die Verbesserung oder Gewährleistung einer
30 ausreichenden Haftung von Überzugsschichten auf zuvor in insbesondere indirekt beheizten Umluftöfen eingebrannten ETL-Überzugsschichten. Insbesondere gilt dies im Zusammenhang mit auf ETL-Überzugsschichten aufzubringenden Unterbodenschutzschichten.

35 Die Lösung der Aufgabe gelingt, wenn man für im Anschluß an ihre

Elektroabscheidung in indirekt beheizten Umluftöfen einzubrennenden ETL-Überzugsschichten solche ET-Lacke verwendet, die schwer oder nicht flüchtige, wasserunlösliche organische Nitrite und/oder Nitrate enthalten.

5 In der JP 52127930 werden zwar ETL-Überzugsmittel beschrieben, die verschiedene Cellulosederivate, wie beispielsweise Cellulosenitrat enthalten können, jedoch findet sich kein Hinweis auf eine Verbesserung der Haftung von Nachfolgeschichten auf Überzügen, die aus organisches Nitrit und/oder Nitrat enthaltenden ETL-Überzugsmitteln erhalten wurden.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrotauchlackierung mit verbesserter Haftung für Nachfolgeschichten durch Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem Elektrotauchlack-Überzugsmittel auf einem elektrisch leitfähigen Substrat und Einbrennen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Elektrotauchlack-Überzugsmittel ein oder mehrere wasserunlösliche organische Nitrite und/oder Nitrate zusetzt und das Einbrennen in einem indirekt beheizten Umluftofen vornimmt.

15

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren, bei dem auf die vorstehend erhaltene Überzugsschicht eine Nachfolgeschicht, insbesondere eine übliche Unterbodenschutzschicht aufgetragen wird.

20

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet die Verwendung von wasserunlöslichen organischen Nitriten und/oder Nitraten als Zusatz zu Elektrotauchlack-Überzugsmitteln, insbesondere um die Haftung von Nachfolgeschichten auf daraus erstellten Überzügen zu verbessern.

25

Der Ausdruck "wasserunlösliche organische Nitrite und/oder Nitrate" wird im folgenden abgekürzt durch "Nitrite und/oder Nitrate" ersetzt.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmitteln handelt es sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%.

30

Es kann sich um anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke handeln. Der Festkörper der ETL-Überzugsmittel wird durch den Harzfestkörper, Pigmente, Füllstoffe, weitere lackübliche Additive und den erfindungswesentlichen Anteil an

Nitriten und/oder Nitraten gebildet. Der Harzfestkörper der ETL-Überzugsmittel setzt sich zusammen aus dem oder den Bindemitteln und gegebenenfalls enthaltene(n) Vernetzerharze(n). Gegebenenfalls in den ETL-Überzugsmitteln enthaltene Anreibearze (Pastenharze) werden zu den Bindemitteln gezählt. Zumindest ein Teil der Bindemittel trägt ionische und/oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten. Die Bindemittel können selbst- oder fremdvernetzend sein, im letzteren Fall tragen sie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen und die ETL-Überzugsmittel enthalten dann Vernetzer. Auch die Vernetzer können ionische Gruppen aufweisen.

Die ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen der ionischen Bindemittel können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z.B. saure Gruppen, wie -COOH , $\text{-SO}_3\text{H}$ und/oder $\text{-PO}_3\text{H}_2$ und die entsprechenden, mit Basen, wie beispielsweise Ammoniak und in der Lackchemie zur Neutralisation üblichen organischen Aminen neutralisierten anionischen Gruppen sein. Bevorzugt handelt es sich um kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z.B. basische Gruppen, bevorzugt stickstoffhaltige basische Gruppen; diese Gruppen können quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z.B. einer Sulfonsäure wie Amidosulfonsäure (Sulfaminsäure) oder Methansulfonsäure oder einer organischen Monocarbonsäure, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure in kationische Gruppen überführt. Beispiele sind Amino-, Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosponium-, und/oder Sulfonium-Gruppen. Vorhandene Aminogruppen können primär, sekundär und/oder tertiär sein. Die in ionische Gruppen überführbaren Gruppen können ganz oder teilweise neutralisiert vorliegen.

Die Bindemittel tragen übliche zur chemischen Vernetzung fähige, funktionelle Gruppen, beispielsweise Hydroxylgruppen, beispielsweise entsprechend einer Hydroxylzahl von 30 bis 300, bevorzugt 50 bis 250 mg KOH/g.

Es kann sich bei den erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmitteln um übliche, anodisch abscheidbare ETL-Überzugsmittel (ATL) handeln. Diese enthalten anodisch

abscheidbare Bindemittel, beispielsweise auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, (Meth)acrylcopolymerharzen, Maleinatölen oder Polybutadienölen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) liegt beispielsweise bei 300 bis 10000. Die Säurezahl liegt beispielsweise bei 35 bis 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen
5 Säuregruppen, beispielsweise COOH- , $\text{SO}_3\text{H-}$ und/oder $\text{PO}_3\text{H}_2\text{-}$ Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Bindemittel können in üblicher Weise selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Die ATL-Überzugsmittel können daher auch übliche Vernetzer enthalten, z.B. Triazinharze, Vernetzer, die
10 umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmitteln um an sich bekannte, kathodisch abscheidbare ETL-Überzugsmittel (KTL). Diese enthalten übliche kathodisch abscheidbare Bindemittel, beispielsweise
15 primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze. Deren Aminzahlen liegen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g. Das Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) dieser KTL-Bindemittel liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Die Harze können nach Quaternisierung oder Neutralisation von mindestens einem Teil der basischen Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Beispiele für solche KTL-Bindemittel
20 sind Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze und/oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte sowie Amino(meth)acrylatharze. Die KTL-Bindemittel können in üblicher Weise selbstvernetzend sein oder sie werden mit
25 bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

30 Die ionischen Bindemittel können als ETL-Bindemitteldispersion, die Vernetzer enthalten kann, zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel eingesetzt werden. ETL-Bindemitteldispersionen können hergestellt

werden durch Synthese von ETL-Bindemitteln in Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Lösemittel und Überführung in eine wäßrige Dispersion durch Verdünnen, der mit Neutralisationsmittel neutralisierten ETL-Bindemittel mit Wasser. Das oder die ETL-Bindemittel können im Gemisch mit einem oder mehreren geeigneten Vernetzern vorliegen und gemeinsam mit diesen in die wäßrige Dispersion überführt werden. Organisches Lösemittel kann, sofern vorhanden, vor oder nach Überführung in die wäßrige Dispersion bis zum gewünschten Gehalt entfernt werden, beispielsweise durch Destillation im Vakuum. Die nachträgliche Entfernung von Lösemitteln kann beispielsweise vermieden werden, wenn die gegebenenfalls im Gemisch mit Vernetzern vorliegenden ETL-Bindemittel im lösemittelarmen oder lösemittelfreien Zustand, z.B. als lösemittelfreie Schmelze bei Temperaturen von beispielsweise bis zu 140°C mit Neutralisationsmittel neutralisiert und anschließend mit Wasser in die ETL-Bindemitteldispersion überführt werden. Ebenfalls ist es möglich, die Entfernung organischer Lösemittel zu vermeiden, wenn die ETL-Bindemittel als Lösung in einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Monomeren vorgelegt werden oder die Bindemittelsynthese in einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (z.B. Styrol) als Lösemittel durchgeführt wird, danach durch Neutralisation mit Neutralisationsmittel und Verdünnen mit Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt wird und anschließend die radikalisch polymerisierbaren Monomeren auspolymerisiert werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel enthalten Nitrite und/oder Nitrate insbesondere in einer Menge, die ausreichend ist, daß eine anschließend auf die in einem indirekt beheizten Umluftofen eingebrannte ETL-Überzugsschicht aufgetragene Überzugsschicht, insbesondere beispielsweise eine Unterbodenschutzschicht, eine ausreichende Haftung aufweist. Die Nitrite und/oder Nitrate sind in den ETL-Überzugsmitteln beispielsweise entsprechend einem Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-% als organisch gebundenes Nitrit und/oder Nitrat vorliegendem Stickstoff, bezogen auf den Harzfestkörper, enthalten.

Bei den Nitriten und/oder Nitraten handelt es sich um Ester der salpetrigen Säure bzw. der Salpetersäure mit Alkoholen, wie beispielsweise niedermolekularen Mono-

oder Polyalkoholen, insbesondere jedoch um Ester der salpetrigen Säure oder der Salpetersäure von mono- oder polyhydroxyfunktionellen Polymeren. Bevorzugt sind Nitrate.

5 Insbesondere handelt es sich um unter den Bedingungen der Formulierung und Anwendung sowie des Einbrennens der Elektrotauchlacke schwer- oder nichtflüchtige Verbindungen. Aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit können die Nitrite und/oder Nitrate gemeinsam mit den anderen den Festkörper des ETL-Überzugsmittels ausmachenden Bestandteilen durch Elektroabscheidung aus den ETL-Überzugsmitteln
10 auf elektrisch leitfähigen Substraten abgeschieden werden.

Ein Beispiel für ein in den erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmitteln besonders bevorzugt verwendetes Nitrat ist Cellulosenitrat mit einem Gehalt von als organisch gebundenem Nitrat vorliegendem Stickstoff von 6,7 bis 12,5, bevorzugt
15 10,5 bis 12,5 Gew.-%. Wird das besonders bevorzugte Cellulosenitrat mit 10,5 bis 12,5 Gew.-% Stickstoffgehalt als nicht flüchtiges, wasserunlösliches organisches Nitrat in den erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmitteln eingesetzt, so beträgt sein Gehalt beispielsweise 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper des ETL-Überzugsmittels. Cellulosenitrat kann für die Zwecke der vorliegenden
20 Erfindung als mit Alkohol, beispielsweise Butanol angefeuchtete Ware oder als organische Lösung in Lösemitteln wie beispielsweise Alkoholen, Estern, Ketonen, Glykolethern, Glykolestern, Glykoletherestern und deren Gemischen verwendet werden. Falls Weichmacher im ETL-Überzug nicht stören, kann für die Zwecke der vorliegenden Erfindung auch im Handel erhältliches, mit Weichmacher
25 phlegmatisiertes Cellulosenitrat verwendet werden.

Wie im folgenden noch näher erläutert, können die Nitrite und/oder Nitrate auf verschiedene Art und Weise, beispielsweise von vornherein bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel oder nachträglich zu den ETL-
30 Überzugsmitteln zugesetzt werden, beispielsweise unmittelbar vor oder bei der Verwendung zur Elektrotauchlackierung.

Zusätzlich zu dem oder den Bindemitteln, Wasser sowie dem erfindungswesentlichen Gehalt an Nitriten und/oder Nitraten und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer können die erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe, Lösemittel und/oder lackübliche Additive enthalten.

5

Beispiele für Pigmente sind übliche anorganische und/oder organische Pigmente, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß. Beispiele für Füllstoffe sind Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid. Die ETL-Überzugsmittel können auch Korrosionsschutzpigmente enthalten. Beispiele dafür sind Zinkphosphat oder organische Korrosionsinhibitoren.

10

Pigmente und/oder Füllstoffe können in einem Teil des Bindemittels dispergiert und dann auf einem geeigneten Aggregat, z.B. einer Perlmühle vermahlen werden, wonach eine Komplettierung durch Vermischen mit dem noch fehlenden Anteil an Bindemittel erfolgt. Aus diesem Material kann dann - sofern nicht schon zuvor geschehen, nach Zusatz von Neutralisationsmittel - durch Verdünnen mit Wasser das ETL-Überzugsmittel bzw. -bad hergestellt werden (Einkomponenten-Verfahrensweise).

15

20

Pigmentierte ETL-Überzugsmittel bzw. -bäder können aber auch durch Vermischen einer ETL-Bindemitteldispersion und einer separat hergestellten Pigmentpaste hergestellt werden (Zweikomponenten-Verfahrensweise). Dazu wird eine ETL-Bindemitteldispersion beispielsweise weiter mit Wasser verdünnt und danach eine wäßrige Pigmentpaste zugefügt. Wäßrige Pigmentpasten werden nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt, bevorzugt durch Dispergieren der Pigmente und/oder Füllstoffe in für diese Zwecke üblichen Pastenharzen.

25

30

Das Pigment plus Füllstoff/Bindemittel plus Vernetzer-Gewichtsverhältnis der erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel beträgt beispielsweise von 0 : 1 bis 0,8 : 1, bevorzugt beträgt es für pigmentierte Lacke zwischen 0,05 : 1 und 0,4 : 1.

Die erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel können neben den Nitriten und/oder Nitraten gegebenenfalls weitere Additive enthalten, beispielsweise in Mengenanteilen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper. Dabei handelt es sich insbesondere um solche, wie sie für ETL-Überzugsmittel bekannt sind, beispielsweise Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, sowie übliche Antikrateradditive. Die Additive können auf beliebige Weise, beispielsweise während der Bindemittelsynthese, während der Herstellung von ETL-Bindemitteldispersionen, über eine Pigmentpaste oder auch separat in die ETL-Überzugsmittel eingebracht werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel können auch übliche Lösemittel in den für ETL-Überzugsmittel üblichen Anteilen enthalten. Derartige für ETL-Überzugsmittel übliche Lösemittel sind beispielsweise Glykolether, wie Butylglykol und Ethoxypropanol und Alkohole, wie Butanol. Die Lösemittel können auf verschiedene Weise in die ETL-Überzugsmittel gelangen, beispielsweise als Bestandteil von Bindemittel- oder Vernetzerlösungen, über eine ETL-Bindemitteldispersion, als Bestandteil einer Pigmentpaste oder auch durch separaten Zusatz. Der Lösemittelgehalt der ETL-Überzugsmittel beträgt beispielsweise zwischen 0 bis einschließlich 5 Gew.-%, bezogen auf beschichtungsfähiges ETL-Bad.

Die erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel können nach den bekannten Verfahren zur Herstellung von ETL-Bädern bereitete werden, d.h. grundsätzlich sowohl mittels der vorstehend beschriebenen Einkomponenten- als auch mittels der Zweikomponenten-Verfahrensweise.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel kann beispielsweise so erfolgen, daß die Nitrite und/oder Nitrate in ihrer Lieferform oder als organische Lösung mit den übrigen Bestandteilen des ETL-Überzugsmittels vermischt werden. Die Nitrite und/oder Nitrate können dabei auf verschiedene Art und Weise, beispielsweise von vornherein bei der Herstellung der ETL-Überzugsmittel, oder nachträglich zu den ETL-Überzugsmitteln zugesetzt werden.

Beispielsweise wird zunächst mit Bindemittel vermischt, bevor die weiteren Bestandteile hinzugemischt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten ETL-Überzugsmittel nach der Einkomponenten-Verfahrensweise kann beispielsweise so gearbeitet werden, daß die Nitrite und/oder Nitrate in Gegenwart der in nichtwäßriger Phase vorliegenden Bestandteile des ETL-Überzugsmittels vorliegen und gemeinsam mit diesen durch Verdünnen mit Wasser in die wäßrige Phase überführt werden. Beispielsweise können Pigmente und/oder Füllstoffe in einem Teil des Bindemittels und/oder Vernetzers dispergiert und dann auf einem geeigneten Aggregat, z.B. einer Perlmühle vermahlen werden, wonach eine Komplettierung durch Vermischen mit dem noch fehlenden Anteil an Bindemittel und/oder Vernetzer erfolgt. Dabei können die Nitrite und/oder Nitrate im zum Dispergieren und/oder im zur Komplettierung verwendeten Bindemittel und/oder Vernetzer enthalten sein. Aus dem so erhaltenen Material kann dann - sofern nicht schon zuvor geschehen, nach Zusatz von Neutralisationsmittel- durch Verdünnen mit Wasser das ETL-Überzugsmittel bzw. -bad hergestellt werden.

Bei der Herstellung der ETL-Überzugsmittel nach der Zweikomponenten-Verfahrensweise kann beispielsweise auch so gearbeitet werden, daß die Nitrite und/oder Nitrate in Gegenwart der in nichtwäßriger Phase vorliegenden ionischen Bindemittel vorliegen und gemeinsam mit diesen - sofern nicht schon zuvor geschehen, nach Zusatz von Neutralisationsmittel - durch Verdünnen mit Wasser in die wäßrige Phase überführt werden. Dabei wird eine die Nitrite und/oder Nitrate enthaltende ETL-Bindemitteldispersion erhalten. Aus einer so erhaltenen ETL-Bindemitteldispersion kann dann durch Vermischen mit einer separaten Pigmentpaste ein pigmentiertes ETL-Überzugsmittel bzw. -bad hergestellt werden. Alternativ kann bei Anwendung der Zweikomponenten-Verfahrensweise auch so gearbeitet werden, daß zu einer ETL-Bindemitteldispersion eine wäßrige, Nitrite und/oder Nitrate enthaltende Pigmentpaste hinzugefügt wird.

Die Nitrite und/oder Nitrate können den ETL-Überzugsmitteln auch separat zugesetzt

werden. Beispielsweise ist es dabei auch möglich, den separaten Zusatz nachträglich, zu beschichtungsfertigen ETL-Bädern durchzuführen. Die Nitrite und/oder Nitrate werden dazu in eine wasserverdünnbare Form überführt; beispielsweise kann der separate, insbesondere nachträgliche Zusatz als Bestandteil einer wäßrigen, beispielsweise separat
5 hergestellten Pigmentpaste erfolgen, oder die Nitrite und/oder Nitrate können mittels eines wasserverdünnbaren Bindemittels, insbesondere als Bestandteil einer ETL-Bindemitteldispersion oder in einem wäßrigen ETL-Pasteharz oder unter Zuhilfenahme geeigneter Emulgatoren zugegeben werden, beispielsweise nach den im vorstehenden Absatz beschriebenen Prinzipien.

10 Erfindungsgemäß werden aus den die Nitrite und/oder Nitrate enthaltenden ETL-Überzugsmitteln ETL-Überzugsschichten beispielsweise in einer Trockenschichtdicke von 10 bis 30 μm auf verschiedene elektrisch leitfähige oder elektrisch leitfähig gemachte Substrate, insbesondere metallische Substrate aufgebracht und in indirekt beheizten
15 Umluftöfen bei Objekttemperaturen von beispielsweise 160 - 190°C eingebrannt. Mit dem Begriff "indirekt beheizte Umluftöfen" sind solche Umluftöfen gemeint, bei denen keine Verbrennungsabgase in die Ofenumluft gelangen und die bevorzugt ohne oder mit einem nur geringen Frischluftanteil betrieben werden, wie es bei in der industriellen Praxis betriebenen indirekt beheizten Umluftöfen der Fall ist. Beispielsweise liegt der
20 Volumenanteil an Frischluft, bezogen auf das umgewälzte Umluftvolumen pro Zeiteinheit bei unter 20 %, bevorzugt unter 10 %. Bevorzugt liegt im erfindungsgemäßen Verfahren während des Einbrennens ein Verhältnis von Ofenraum zu einzubrennender ETL-Fläche von bis zu 2, beispielsweise 0,2 bis 2 Kubikmeter pro Quadratmeter oder weniger vor. An einem Beispiel aus der Autoserienlackierung seien die Dimensionen
25 verdeutlicht: Beispielsweise befinden sich in einem industriell betriebenen Umluftofen mit 1000 Kubikmeter Rauminhalt zugleich 25 jeweils 80 Quadratmeter einzubrennende ETL-Schicht aufweisende Karossen, die Umluftleistung beträgt 150000 Kubikmeter pro Stunde bei einer Abluft- und Frischluftleistung von jeweils 12000 Kubikmeter pro Stunde. Zur Simulation des Einbrennvorgangs in einem in der industriellen Praxis
30 betriebenen indirekt beheizten Umluftofen kann ein Laborumluftofen verwendet werden, dessen Frischluftanteil auf unter 20, bevorzugt unter 10 % begrenzt werden kann und in dem bevorzugt ein Verhältnis von 0,2 bis 2

Kubikmeter Ofenraum pro Quadratmeter einzubrennender ETL-Beschichtung eingehalten wird.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Verwendung eignet sich insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor, beispielsweise zur Herstellung einer korrosionsschützenden ETL-Grundierung von Kraftfahrzeugkarosserien oder Kraftfahrzeugkarosserieteilen, die anschließend mit weiteren Überzugsschichten, insbesondere beispielsweise Unterbodenschutzschichten versehen werden.

10 Es können die üblichen bei der Kraftfahrzeuglackierung verwendeten Unterbodenschutzschichten aufgetragen werden. Es handelt sich dabei beispielsweise um Überzugsmittel, die auf Polyvinylchlorid-(PVC)-Plastisolen basieren. Diese werden insbesondere auf steinschlaggefährdete Stellen im Unterbodenbereich von Kraftfahrzeugen aufgebracht. Der Auftrag erfolgt im allgemeinen in hohen
15 Schichtdicken, beispielsweise von 0,5 bis 3 mm.

Ohne eine bindende Erklärung anzugeben, wird als theoretische Erläuterung angenommen, daß sich die im erfindungsgemäßen Verfahren als Bestandteil der ETL-Überzugsschicht mit abgeschiedenen Nitrite und/oder Nitrate bei den beim Einbrennen herrschenden Lufttemperaturen von beispielsweise 150 bis 220°C unter Abspaltung
20 von Stickstoffoxiden, im folgenden als NO_x bezeichnet, zersetzen und das in die Ofenumluft abgegebene NO_x eine verbesserte oder ausreichende Haftung von nachfolgend aufgetragenen Überzugsschichten bewirkt.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Verwendung gewährleistet eine gute Haftung von auf in indirekt beheizten Umluftöfen eingebrannten ETL-Überzugsschichten aufgetragenen Folgeüberzugsschichten wie insbesondere beispielsweise Unterbodenschutzschichten. Auch vorstellbare Maßnahmen zur Haftungsverbesserung wie der Einsatz teurer Haftvermittler in den
30 zur Applikation der Folgeüberzugsschichten verwendeten Überzugsmitteln können vermieden werden.

Beispiel 1 (Herstellung von Wismutlactat)

901 Teile einer 70 gew.-%igen Lösung von Milchsäure in Wasser werden auf 70°C erwärmt. Unter Rühren werden 466 Teile handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach weiteren 6 Stunden Rühren bei 70°C wird der Ansatz auf 20°C gekühlt und 12 Stunden ohne Rühren belassen. Schließlich wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen und bei 50°C getrocknet.

Beispiel 2 (Herstellung einer KTL-Dispersion)

a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epikote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen Diglykoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit 0,3 % BF_3 -Etherat zur Reaktion gebracht, bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt (Festkörper 70 %, 2 Äquivalente Carbonat) werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174 Teilen Toluylendiisocyanat (2 Äquivalente NCO) mit 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit einem NCO-Gehalt von 12,8 % zugegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von 0 umgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf 70 % Festkörper eingestellt.

b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 1001) werden bei 60 bis 80°C 618 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen Toluylendiisocyanat (80 % 2,4-Isomeres; 20 % 2,6-Isomeres) mit 274 Teilen 2-Ethylhexanol mit einem Rest-NCO-Gehalt von 12,8 % langsam zugegeben. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert von 0 fortgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf 70 % Festkörper eingestellt.

c) Zu 860 Teilen Bishexamethylentriamin gelöst in 2315 Teilen Methoxypropanol

- werden bei einer Temperatur von 30°C 622 Teile des Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen Toluylendiisocyanat zugegeben (NCO-Gehalt 12,8 %) und bis zu einem NCO-Gehalt von 0 umgesetzt. Dann werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70 % in Diglykoldimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum auf einen Festkörper von 85 % abdestilliert.
- d) Es wird mit 30 mmol Ameisensäure/100 g Harz neutralisiert. Danach wird auf 70°C erhitzt und Wismutlactat unter Rühren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß 1 Gew.-% Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt im Ansatz vorhanden sind. Anschließend wird noch 6 Stunden bei 60°C gerührt und abgekühlt. Es wird mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper von 40 Gew.-% überführt.

Beispiel 3 (Herstellung einer Pigmentpaste)

Zu 223 Teilen des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55 %) werden unter einem schnellaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50 %), 30 Teile eines handelsüblichen Netzmittels (50 %) und 350 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Dazu werden 12,3 Teile Ruß und 430 Teile Titandioxid gegeben. Mit deionisiertem Wasser wird auf einen Festkörper von 53 Gew.-% eingestellt und auf einer Perlmühle vermahlen. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

Beispiel 4 (Herstellung einer Pigmentpaste)

Beispiel 3 wird wiederholt, wobei vor Zusatz der Essigsäure 20,5 Teile 65 gew.-%iges Cellulosenitrat (65 Teile Cellulosenitrat mit einem Stickstoffgehalt von 11 Gew.-%, angefeuchtet mit 35 Teilen Butanol) zugesetzt werden.

Beispiel 5 (Herstellung eines KTL-Bades und -Beschichtung. Vergleich)

Durch Vermischen der KTL-Dispersion aus Beispiel 2, deionisiertem Wasser und Zusatz der Pigmentpaste aus Beispiel 3 unter gutem Rühren wird in üblicher Weise ein KTL-Bad mit einem Festkörpergehalt von 20 Gew.-% und einem
5 Pigment/Bindemittel-Gewichtsverhältnis von 0,5 : 1 hergestellt. Aus dem mit Ameisensäure auf einen Säure-Gehalt von 35 Milliäquivalente/100 g Festkörper eingestellten KTL-Bad werden 10 Bleche (10 cm mal 20 cm groß) aus üblichem phosphatiertem Karosseriestahl jeweils in 20 µm Trockenschichtdicke kataphoretisch beschichtet und 30 Minuten bei 160°C (Objekttemperatur) in einem elektrisch
10 beheizten Laborumluftofen von 0,5 Kubikmeter Rauminhalt (Lufttemperatur 220°C, Frischluftanteil auf unter 8 % begrenzt) eingebrannt.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Beispiel 5 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle der Pigmentpaste aus
15 Beispiel 3 die Pigmentpaste aus Beispiel 4 verwendet wird. Das KTL-Bad enthält 1,5 Gew.-% Cellulosenitrat, berechnet auf den Harzfestkörper.

Beispiel 7 (Vergleich)

20 Beispiel 6 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß der Laborumluftofen mit maximaler Frischluftzufuhr betrieben wird.

In den Beispielen 5 - 7 erhaltene KTL-beschichtete Bleche werden per Rakel jeweils mit handelsüblichem Unterbodenschutzmaterial auf PVC-Plastisol-Basis in einer
25 Schichtdicke von 2 mm beschichtet und 20 Minuten bei 140°C (Objekttemperatur) zwecks Gelieren des Plastisols eingebrannt. In 1,5 cm-Abständen werden parallele Einschnitte in der gelierten Plastisolschicht angebracht. Mit einem Messer wird am Rand zwischen zwei Einschnitten das gelierte Plastisol vorsichtig von der KTL-Schicht abgelöst, um eine Anfaßlasche zu erhalten. Anschließend wird versucht, die
30 Plastisolschicht manuell abzuziehen. Die Haftung ist nur bei Beispiel 6 in Ordnung. Bei Beispiel 5 und 7 kann die gelierte Plastisolschicht vom KTL-Untergrund abgezogen werden.

Patentansprüche:

- 5
1. Verfahren zur Herstellung einer Elektrotauchlack-Überzugsschicht mit verbesserter Haftung für Nachfolgeschichten durch Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem Elektrotauchlack-Überzugsmittel auf einem elektrisch leitfähigen Substrat und Einbrennen, dadurch
10 gekennzeichnet, daß man dem Elektrotauchlack-Überzugsmittel ein oder mehrere wasserunlösliche organische Nitrite und/oder Nitrate zusetzt und das Einbrennen in einem indirekt beheizten Umluftofen vornimmt.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Nitrite und/oder Nitrate in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, berechnet
15 als in Form von organisch gebundenem Nitrit und/oder Nitrat vorliegender Stickstoff, bezogen auf den Harzfestkörper des Elektrotauchlacküberzugsmittels, zugesetzt werden.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der in den indirekt beheizten Umluftofen eingeführte Frischluftanteil 0 bis 20 Vol.-% der Ofenumluft beträgt.
20
 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Verhältnis von Ofenraum des indirekt beheizten Umluftofens zu einzubrennender mit dem Elektrotauchlack-Überzugsmittel beschichteter Fläche des elektrisch leitfähigen Substrats von
25 bis zu 2 Kubikmeter pro Quadratmeter arbeitet.
 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Nitrit und/oder Nitrat Ester der salpetrigen Säure und/oder Salpetersäure eines oder mehrerer mono- oder polyhydroxyfunktioneller Polymerer zugesetzt werden.
30
 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Cellulosenitrat zugesetzt wird.
35
 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das

Cellulosenitrat einen Gehalt von als Nitrat gebundenem Stickstoff von 6,7 bis 12,5 Gew.-% aufweist.

- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die erhaltene Elektrottauchlack-Überzugsschicht eine oder mehrere Nachfolgeschichten aufbringt.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrottauchlack-Überzugsschicht auf ein Kraftfahrzeug oder dessen Teile aufbringt und anschließend zumindest teilweise eine Unterbodenschutzschicht aufträgt.
- 15 10. Verwendung von wasserunlöslichen organischen Nitriten und/oder Nitraten als Zusatz zu Elektrottauchlack-Überzugsmitteln.
11. Verwendung von wasserunlöslichen organischen Nitriten und/oder Nitraten in Elektrottauchlack-Überzugsmitteln, um die Haftung von Nachfolgeschichten auf aus den Elektrottauchlack-Überzugsmitteln erstellten Überzügen zu verbessern.